

DEUTSCHES



PATENTAMT

Deutsche Kl.: 12 p - 10/05

AUSLEGESCHRIFT

1 178 437

Nummer: 1 178 437

Aktenzeichen: F 38634 IV d / 12 p

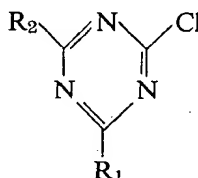
Anmeldetag: 22. Dezember 1962

Auslegetag: 24. September 1964

I

2-Chlor-s-triazine können durch Trimerisierung von Chlorcyan und nitrilgruppenhaltigen Verbindungen erhalten werden. Die Trimerisierungsreaktionen führen oft zu Substanzgemischen, deren Aufarbeitung und Trennung Schwierigkeiten bereiten.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Chlor-s-triazinen der allgemeinen Formel I



I

Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Chlor-s-triazinen

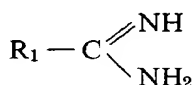
Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Als Erfinder benannt:

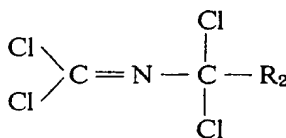
Dr. Hans-Georg Schmelzer, Köln-Buchforst,
Dr. Eberhart Degener, Leverkusen

worin R_1 ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls durch Halogene, Aryl-, Alkoxy-, Hydroxyl- oder Nitrogruppen substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylrest, einen Alkylmercaptorest, einen gegebenenfalls durch Halogene, Alkyl-, Alkoxy-, Nitro- oder Hydroxylgruppen substituierten Arylrest und R_2 ein Chloratom, einen Perchloralkylrest oder einen gegebenenfalls durch Chloratome oder Trifluormethylreste substituierten Arylrest bedeutet, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Amidin der allgemeinen Formel II



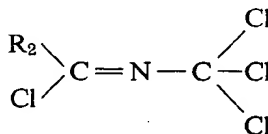
II

oder ein Salz davon in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base bei Temperaturen zwischen -20 und $+200^\circ\text{C}$ mit einem Tetrachlor-2-aza-propen der allgemeinen Formel III



III

oder mit einem Gemisch desselben mit dem entsprechenden Isomeren der Formel IV



IV

worin R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung

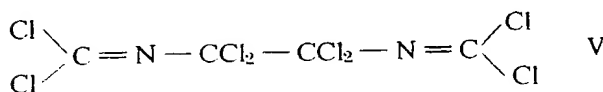
besitzen, umgesetzt. Als Lösungsmittel können Äther, Ketone, gegebenenfalls chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Wasser, Alkohole, Ester oder Gemische aus Aceton—Wasser, Methanol—Wasser, Äther—Wasser oder Benzol—Wasser verwendet werden. Vorzugsweise wird die Umsetzung in Gegenwart einer zur Neutralisation der frei werdenden Säure(n) mindestens ausreichenden Menge eines Alkalihydroxyds oder -carbonats durchgeführt. Zur Neutralisation der frei werdenden Säuren kann auch ein ausreichender Überschuß an freier Amidinbase verwendet werden.

Das erfindungsgemäß beanspruchte Verfahren verläuft schon bei niedrigen Temperaturen überraschend glatt und liefert die 2-Chlor-s-triazine im allgemeinen in guten Ausbeuten und zum Teil sofort in vorzüglicher Reinheit. Insbesondere lassen sich nach dem beanspruchten Verfahren erstmals die in 4- und 6-Stellung mit voneinander verschiedenen Resten substituierten 2-Chlor-s-triazine darstellen.

Es ist als besonders überraschend zu bewerten, daß von den vier verfügbaren Chloratomen der Tetrachlor-2-aza-propene bei der Reaktion nur drei abgespalten werden. Zahlreiche der beanspruchten Umsetzungen verlaufen besonders gut in wäßriger Lösung bzw. Suspension und sogar in Gegenwart von wäßrigem Alkali. Diese Tatsache ist um so erstaunlicher, da die Tetrachlor-2-aza-propene ohne einen geeigneten Reaktionspartner sehr hydrolyseempfindlich sind.

Als Verbindungen mit Amidin-Struktur (II) seien z. B. genannt: Benzamidin, 2-Chlorbenzamidin, 4-Chlorbenzamidin, o-, m- und p-Toluylsäureamidin, Phenylacetamidin, Acetamidin, Trichloracetamidin, Propionamidin, β -Hydroxypropionamidin, β -Chlorpropionamidin, Formamidin, 1- und 2-Naphthamidin, 4-Cyclohexenyl-carbamidin, Guanidin bzw. die Mineralsäure- oder Carbonsäuresalze der genannten Amidine, wie z. B. deren Hydrochloride oder Acetate, Pseudothioharnstoffmethyläther, Pseudothioharnstoffbenzyläther bzw. die beiden letzteren Verbindungen als Isothiuroniumsalze von Mineralsäuren oder Carbonsäuren, wie z. B. die Chloride, Sulfate und Acetate.

Geeignete Tetrachlor-2-aza-propene, die nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt werden (Angew. Chem., 74, 848 [1962]), sind z. B. Trichlor-methyl-isocyanidichlorid, Pentachloräthyl-isocyanidichlorid und die Verbindung der Formel V



Als arylsubstituierte Tetrachlor-2-aza-propene seien genannt: 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen, 3-(4'-Chlorphenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen und ein Gemisch aus 1-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen und 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen. Diese Verbindungen werden gemäß einem eigenen Vorschlag durch Chlorierung von Arylmethyl-senfolen oder durch Chlorierung von N-Methyl-arylthionamiden, wie z. B. N-Methyl-thio-benzamid, hergestellt.

Erfindungsgemäß werden die Umsetzungen in der Weise ausgeführt, daß man die Tetrachlor-2-aza-propene als solche oder in einem inerten Lösungsmittel zu einer Lösung oder Suspension der Amidine bzw. deren Salze und gegebenenfalls einer Base bei Temperaturen von -20 bis $+200^\circ\text{C}$, vorzugsweise von 0 bis 100°C — gegebenenfalls unter äußerer Kühlung — gibt. Die Reaktionen verlaufen im allgemeinen exotherm. In einigen Fällen empfiehlt es sich, nach beendeter Zugabe das Reaktionsgemisch noch einige Zeit zu erwärmen. Manchmal ist es zweckmäßig, die Zugabe der Reaktionspartner in umgekehrter Reihenfolge vorzunehmen.

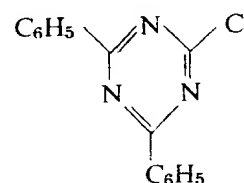
Als inerte Lösungsmittel für die Tetrachlor-2-azopropene kommen z. B. Äther, wie Diäthyläther, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon, aliphatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische, wie Cyclohexan und Petrolätherfraktionen, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tri- und Perchloräthylen, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, in Betracht. Als Lösungsmittel für die Amidine bzw. deren Salze sind Wasser, Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol und Glykolmonomethyläther, Ester, wie Essigester und Glykolmonomethylätheracetat, weiterhin die obengenannten Lösungsmittel für Tetrachlor-2-azopropene sowie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Dimethylsulfon, ferner Lösungsmittelgemische der genannten Lösungsmittel, wie Aceton-Wasser, Methanol-Wasser, und zweiphasige Systeme, wie Äther-Wasser und Benzol-Wasser, geeignet.

Zur Neutralisation der bei der Reaktion entstehenden Säure wird vorzugsweise mindestens die berechnete Menge einer Base zugegeben. Als Basen können z. B. Natronlauge, Kalilauge, wäßrige Ammoniaklösung, Ammoniakgas, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumacetat, tertiäre Amine, wie Pyridin, Triäthylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethylanilin, Natrium- und Kaliummethylat sowie Kalium-tert.-butylat eingesetzt werden. Bei Verwendung von freien Amidinbasen kann die Base auch durch einen Überschuß an Amidin ersetzt werden.

Je nach dem zur Umsetzung verwendeten Lösungsmittel fallen die 2-Chlor-s-triazine während der Reaktion in kristalliner Form aus oder können nach beendeter Reaktion durch Ausfällen mit Wasser oder durch Einengen des Lösungsmittels gewonnen werden.

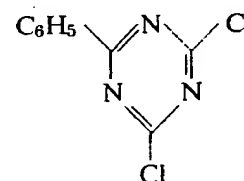
Die nach dem beanspruchten Verfahren erhältlichen 2-Chlor-s-triazine sind wertvolle Zwischenprodukte, z. B. für die Herstellung von Pharmazeutika.

Beispiel 1



Zu der Suspension von 8 Gewichtsteilen Benzamidin-hydrochlorid und 14 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat in 50 Gewichtsteilen Aceton wird die Lösung von 13 Gewichtsteilen 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen in 30 Gewichtsteile Aceton bei 20 bis 25°C unter Rühren und äußerer Kühlung getropft. Man erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß und gibt anschließend 100 Gewichtsteile Wasser zu. Es scheidet sich eine blaßgelbe halbkristalline Masse ab, die nach einigem Rühren vollständig durchkristallisiert und dann abgesaugt wird; Ausbeute praktisch quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus Glykolmonomethyläther schmelzen die farblosen Kristalle bei 138 bis 139°C . Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Material gibt keine Depression. Der Versuch führt zum gleichen Ergebnis, wenn man statt einer Suspension in 50 Gewichtsteilen Aceton eine Lösung von 8 Gewichtsteilen Benzamidin-hydrochlorid und 14 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat in 50 Gewichtsteilen Wasser vorlegt. Nach beendeter Zugabe von 13 Gewichtsteilen 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen in 20 Gewichtsteilen Aceton wird 4 Stunden nachgerührt und wie oben aufgearbeitet.

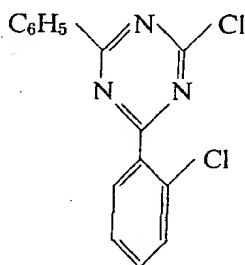
Beispiel 2



Zu der Suspension von 8 Gewichtsteilen Benzamidin-hydrochlorid und 14 Gewichtsteilen Kalium-

carbonat in 50 Gewichtsteilen Aceton werden bei Zimmertemperatur unter Rühren und äußerer Kühlung 10,8 Gewichtsteile Trichlormethyl-isocyanid-dichlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden nachgerührt. Anschließend werden 100 Gewichtsteile Wasser zugegeben, worauf sich ein hellgelbes kristallines Produkt abscheidet. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und getrocknet; Ausbeute 4,6 Gewichtsteile. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 118 bis 119°C (Literatur: 119 bis 120°C). Ein Vergleich der IR-Spektren mit authentischem Material beweist die Identität der Verbindungen.

Beispiel 3



1,91 Gewichtsteile 2-Chlorbenzamidin-hydrochlorid werden in 20 Gewichtsteilen Wasser gelöst und mit der Lösung von 0,8 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 20 Gewichtsteilen Wasser versetzt. Bei 20 bis 25°C werden unter Rühren und äußerer Kühlung 2,6 Gewichtsteile 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-azapropen in 10 Gewichtsteile Aceton zugetropft. Es scheidet sich ein kristallines Produkt ab, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird; Ausbeute praktisch quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus Glykolmonomethylätheracetat schmelzen die farblosen Kristalle bei 115 bis 116°C.

$C_{15}H_9Cl_2N_3$ (302)

Berechnet ... C 59,60, H 2,98, Cl 23,51, N 13,90;
gefunden ... C 59,63, H 3,22, Cl 23,20, N 13,67.

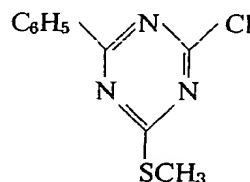
Beispiel 4

Zu der Lösung von 6 Gewichtsteilen Benzamidin-hydrochlorid in 30 Gewichtsteilen Wasser wird die Lösung von 6 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 30 Gewichtsteile Wasser gegeben. Anschließend werden 9,3 Gewichtsteile eines Isomerengemisches aus 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen und 1-Phenyl-1,3,3,3-tetrachlor-2-aza-propen in 10 Gewichtsteilen Aceton unter Rühren und äußerer Kühlung bei 20 bis 25°C zugetropft. Es fällt ein kristallines Produkt aus, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird; Ausbeute 9,3 g (= 96% der Theorie), bezogen auf das eingesetzte Isomerengemisch. Nach dem Umkristallisieren aus Glykolmonomethyläther schmelzen die farblosen Kristalle bei 138 bis 139°C. Die Verbindung ist mit der nach Beispiel 1 erhaltenen identisch.

Zur Herstellung des verwendeten Isomerengemisches aus 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen und 1-Phenyl-1,3,3,3-tetrachlor-2-aza-propen wird in eine Lösung von 30 Gewichtsteilen N-Methylthio-benzamid in 150 Gewichtsteilen Tetrachloräthan bei

Zimmertemperatur bis zur beendeten Aufnahme Chlor eingeleitet. Ausgefallener Schwefel wird abgesaugt. Anschließend wird die Reaktionslösung unter langsamer Temperaturerhöhung auf Siedetemperatur weiterchloriert, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Bei der Fraktionierung im Vakuum erhält man bei 153 bis 166°C/16 mm 22 Gewichtsteile des Isomerengemisches.

Beispiel 5



Zur Lösung von 14,2 Gewichtsteilen S-Methylisothiuroniumsulfat und 12 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 60 Gewichtsteilen Wasser wird unter Rühren und äußerer Kühlung bei 20 bis 25°C die Lösung von 25,7 Gewichtsteilen 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen in 40 Gewichtsteile Aceton getropft. Es scheidet sich ein orangerotes Öl ab, das nach längerem Rühren durchkristallisiert. Nach Umkristallisation aus Methanol fällt das 2-Chlor-4-methylmercapto-6-phenyl-s-triazin in farblosen Kristallen vom Schmp. 90 bis 91°C an.

$C_{10}H_8ClN_3S$ (237,5)

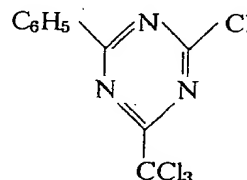
Berechnet:

C 50,51, H 3,37, Cl 14,95, N 17,68, S 13,48;

gefunden:

C 50,60, H 3,39, Cl 14,85, N 17,18, S 13,70.

Beispiel 6



Zur Lösung von 8 Gewichtsteilen Trichloracetamidin und 6 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 70 Gewichtsteilen Wasser werden unter Rühren und äußerer Kühlung bei 20 bis 25°C 13 Gewichtsteile 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen in 20 Gewichtsteile Aceton getropft. Es fällt ein farbloses kristallines Produkt aus, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird; Ausbeute 13,1 Gewichtsteile (= 85% der Theorie). Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 125 bis 126°C.

$C_{10}H_5Cl_4N_3$ (309)

Berechnet ... C 38,83, H 1,62, Cl 45,95, N 13,60;

gefunden ... C 38,95, H 1,93, Cl 45,40, N 13,20.

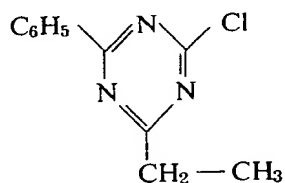
Beispiel 7

Zur Lösung von 8 Gewichtsteilen Benzamidin-hydrochlorid und 8 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 50 Gewichtsteilen Wasser werden unter Rühren

7

und äußerer Kühlung bei 20 bis 25°C 15 Gewichtsteile Pentachloräthyl-isocyaniddichlorid in 10 Gewichtsteile Aceton getropft. Zunächst fällt ein öliges Reaktionsprodukt aus, das jedoch nach einiger Zeit durchkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 125 bis 126°C. Die Verbindung ist identisch mit dem nach Beispiel 6 erhaltenen 2-Chlor-4-trichlormethyl-6-phenyl-s-triazin.

Beispiel 8

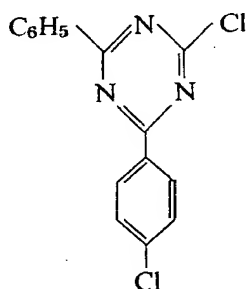


Die Lösungen von 7,7 Gewichtsteilen Propionamidin-hydrobromid in 20 Gewichtsteilen Wasser und von 12,9 Gewichtsteilen 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen in 20 Gewichtsteilen Aceton werden gemischt. Zu dieser Mischung werden unter starkem Rühren und unter äußerer Kühlung bei 20 bis 25°C 8 Gewichtsteile Natriumhydroxyd in 20 Gewichtsteile Wasser getropft. Das 2-Chlor-4-äthyl-6-phenyl-s-triazin scheidet sich zunächst ölig ab, kristallisiert jedoch beim Kühlen aus und wird aus wenig Methanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 30 bis 32°C erhalten.

 $C_{11}H_{10}ClN_3$ (219,5)

Berechnet ... C 60,13, H 4,56, Cl 16,17, N 19,13;
gefunden ... C 59,50, H 4,32, Cl 16,15, N 19,35.

Beispiel 9



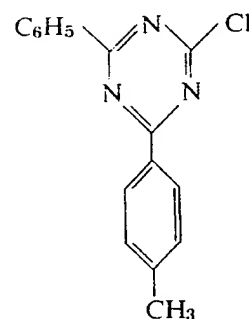
Zur Lösung von 9,6 Gewichtsteilen 4-Chlorbenzamidin-hydrochlorid und 8 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtsteilen Wasser werden unter Rühren und äußerer Kühlung bei 20 bis 25°C 12,9 Gewichtsteile 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen in 20 Gewichtsteilen Aceton getropft. Das farblose kristalline Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute praktisch quantitativ. Nach Umkristallisation aus Glykolmonomethylätheracetat erhält man das 2-Chlor-4-(4'-chlorphenyl)-6-phenyl-s-triazin in farblosen Kristallen vom Schmp. 151 bis 152°C.

 $C_{15}H_9Cl_2N_3$ (302)

Berechnet ... C 59,60, H 2,98, Cl 23,50, N 13,91;
gefunden ... C 59,47, H 2,96, Cl 23,05, N 13,88.

8

Beispiel 10

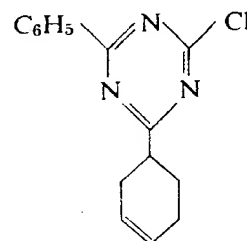


Man verfährt wie im Beispiel 9, verwendet jedoch anstatt 9,6 Gewichtsteile 4-Chlorbenzamidin-hydrochlorid 8,5 Gewichtsteile 4-Toluylsäureamidin-hydrochlorid und erhält in praktisch quantitativer Ausbeute das 2-Chlor-4-(4'-tolyl)-6-phenyl-s-triazin in Form farbloser Kristalle, die nach Umkristallisation aus Glykolmonomethylätheracetat bei 141°C schmelzen.

 $C_{16}H_{12}ClN_3$ (281,5)

Berechnet ... C 68,21, H 4,26, Cl 12,61, N 14,92;
gefunden ... C 68,47, H 4,64, Cl 12,70, N 14,71.

Beispiel 11

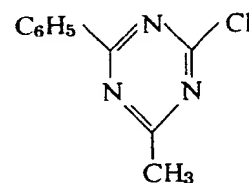


Mit 8,1 Gewichtsteilen 3-Cyclohexencarbamidin-hydrochlorid erhält man nach dem in den Beispielen 9 und 10 beschriebenen Verfahren in praktisch quantitativer Ausbeute 2-Chlor-4-(3'-cyclohexenyl)-6-phenyl-s-triazin. Das zunächst ölige Produkt kristallisiert nach einigem Stehen durch und läßt sich aus Methanol zu farblosen Kristallen vom Schmp. 54°C umkristallisieren.

 $C_{15}H_{14}ClN_3$ (271,5)

Berechnet ... C 66,30, H 5,15, Cl 13,08, N 15,47;
gefunden ... C 67,17, H 5,45, Cl 12,00, N 14,89.

Beispiel 12



Zur Lösung von 4,8 Gewichtsteilen Acetamidin-hydrochlorid und 8 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 50 Gewichtsteilen Wasser tropft man bei 10 bis

15°C die Lösung von 12,9 Gewichtsteilen 3-Phenyl-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Petroläther erhält man 6,9 Gewichtsteile (= 67% der Theorie) 2-Chlor-4-methyl-6-phenyl-s-triazin in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 75,5 bis 76,5°C.

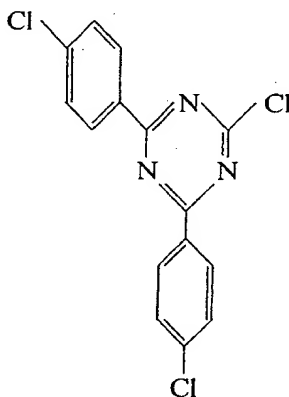
$C_{10}H_8ClN_3$ (205,5)

Berechnet ... C 58,40, H 3,89, Cl 17,26, N 20,45;
gefunden ... C 58,37, H 4,07, Cl 17,20, N 19,95.

Beispiel 13

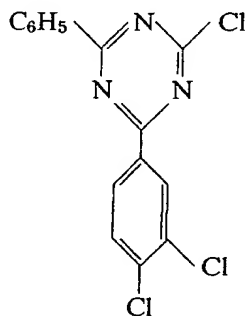
Zur Lösung von 4 Gewichtsteilen Benzamidinhydrochlorid und 4 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 40 Gewichtsteilen Wasser wird die Lösung von 7,3 Gewichtsteilen 3-(4'-Chlorphenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen getropft. Man erhält in praktisch quantitativer Ausbeute 2-Chlor-4-(4'-chlorphenyl)-6-phenyl-s-triazin vom Schmp. 151 bis 152°C. Die Verbindung ist mit der nach Beispiel 9 erhaltenen identisch.

Beispiel 14



Man verfährt wie im Beispiel 13, setzt jedoch anstatt Benzamidinhydrochlorid 4,8 Gewichtsteile 4-Chlorbenzamidinhydrochlorid ein und erhält in praktisch quantitativer Ausbeute 2-Chlor-2,4-bis-(4'-chlorphenyl)-s-triazin vom Schmp. 212 bis 213°C (Literatur: 213°C).

Beispiel 15



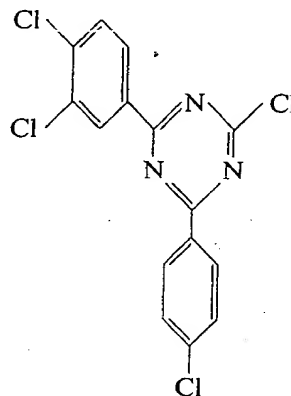
Bei der Umsetzung von 4 Gewichtsteilen Benzamidinhydrochlorid mit 8,2 Gewichtsteilen 3-(3',4'-Di)

chlorphenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute 2-Chlor-4-(3',4'-dichlorphenyl)-6-phenyl-s-triazin vom Schmp. 152 bis 152,5°C.

$C_{15}H_8Cl_3N_3$ (336,5)

Berechnet ... C 53,49, H 2,38, Cl 31,65, N 12,48;
gefunden ... C 53,37, H 2,55, Cl 31,65, N 12,15.

Beispiel 16

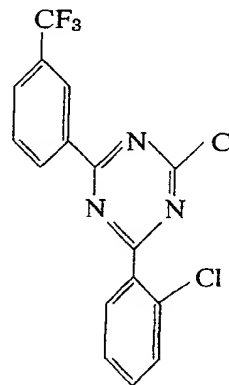


Aus 4,8 Gewichtsteilen 4-Chlorbenzamidinhydrochlorid und 8,2 Gewichtsteilen 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen erhält man in guter Ausbeute 2-Chlor-4-(4'-chlorphenyl)-6-(3'',4''-dichlorphenyl)-s-triazin vom Schmp. 227,5 bis 228,5°C.

$C_{15}H_7Cl_4N_3$ (371)

Berechnet ... C 48,52, H 1,89, Cl 38,28, N 11,32;
gefunden ... C 48,59, H 2,11, Cl 37,90, N 11,19.

Beispiel 17

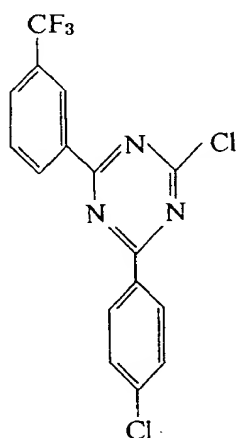


Aus 19,1 Gewichtsteilen 2-Chlorbenzamidinhydrochlorid und 32,5 Gewichtsteilen 3-(3'-Trifluormethylphenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-aza-propen erhält man 23 Gewichtsteile (= 62% der Theorie) 2-Chlor-4-(2'-chlorphenyl)-6-(3'-trifluormethylphenyl)-s-triazin vom Schmp. 94 bis 95°C.

$C_{16}H_8Cl_2N_3$ (370)

Berechnet ... C 51,89, H 2,16, Cl 19,19, N 11,35;
gefunden ... C 52,24, H 2,22, Cl 18,05, N 11,56.

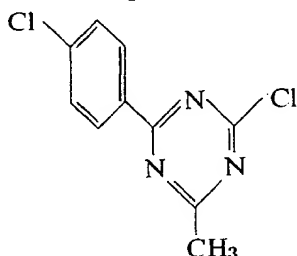
Beispiel 18



Bei der Umsetzung von 19,1 Gewichtsteilen 4-Chlorbenzamidin-hydrochlorid mit 32,5 Gewichtsteilen 3-(3'-Trifluormethyl-phenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-azapropen erhält man 33,5 Gewichtsteile (= 91% der Theorie) 2-Chlor-4-(4'-chlorphenyl)-6-(3''-trifluormethyl-phenyl)-s-triazin vom Schmp. 139 bis 139,5°C.
 $C_{16}H_8Cl_2F_3N_3$ (370)

Berechnet ... C 51,89, H 2,16, Cl 19,19, N 11,35;
 gefunden ... C 51,97, H 2,42, Cl 19,05, N 11,45.

Beispiel 19

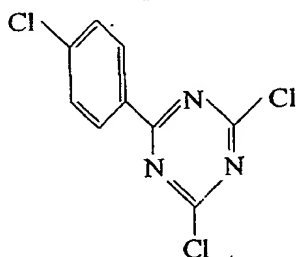


Bei der Umsetzung von 14,2 Gewichtsteilen Acetamidin-hydrochlorid und 44 Gewichtsteilen 3-(4'-Chlorphenyl)-1,1,3,3-tetrachlor-2-azapropen werden 34 Gewichtsteile (= 95% der Theorie) 2-Chlor-4-methyl-6-(4'-chlorphenyl)-s-triazin vom Schmp. 140 bis 141°C erhalten.

$C_{10}H_7Cl_2N_3$ (240)

Berechnet ... C 50,00, H 2,92, Cl 29,58, N 17,50;
 gefunden ... C 49,96, H 3,02, Cl 29,55, N 17,43.

Beispiel 20



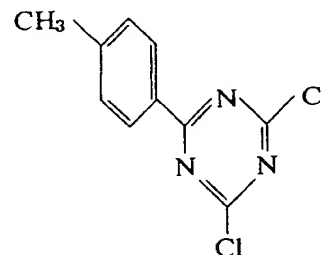
Zur Lösung von 9,6 Gewichtsteilen 4-Chlorbenzamidin-hydrochlorid und 8 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtsteilen Wasser wird die Lösung von 10,8 Gewichtsteilen Trichlormethylisocyaniddichlorid in 20 Gewichtsteilen Aceton unter äußerer Kühlung bei 20 bis 25°C getropft. Der

blaßgelbe kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute an 2,4-Dichlor-6-(4'-chlorphenyl)-s-triazin, das nach Umkristallisation aus Glykolmonomethylätheracetat in farblosen Kristallen vom Schmp. 148°C anfällt, ist praktisch quantitativ.

$C_9H_4Cl_3N_3$ (260,5)

Berechnet ... C 41,45, H 1,54, N 16,12;
 gefunden ... C 42,06, H 1,73, N 16,16.

Beispiel 21

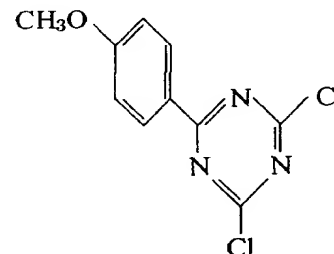


Verwendet man statt 4-Chlorbenzamidin-hydrochlorid 8,6 Gewichtsteile 4-Toluylsäureamidin-hydrochlorid und verfährt im übrigen wie im Beispiel 20, so erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute 2,4-Dichlor-6-(4'-tolyl)-s-triazin vom Schmp. 144°C (aus Methylcyclohexan).

$C_{10}H_7Cl_2N_3$ (240)

Berechnet ... C 50,00, H 2,92, N 17,50;
 gefunden ... C 50,92, H 3,10, N 17,48.

Beispiel 22



Mit 9,3 Gewichtsteilen 4-Methoxybenzamidin-hydrochlorid erhält man nach dem in den Beispielen 20 und 21 beschriebenen Verfahren 8,8 Gewichtsteile (= 69% der Theorie) 2,4-Dichlor-6-(4'-methoxyphenyl)-s-triazin vom Schmp. 137 bis 138°C.

$C_{10}H_7Cl_2N_3O$ (256)

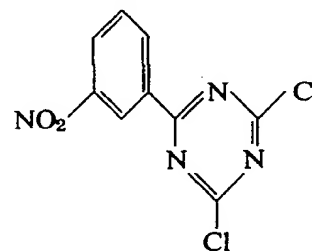
Berechnet:

C 46,88, H 2,74, Cl 27,73, N 16,41, O 6,25;

gefunden:

C 47,05, H 2,93, Cl 27,70, N 16,14, O 6,63.

Beispiel 23



Zur Lösung von 20 Gewichtsteilen 3-Nitrobenzamidin-hydrochlorid in 40 Gewichtsteilen Wasser gibt man 100 Gewichtsteile Aceton und 100 Gewichtsteile Eis. Anschließend fügt man eine Lösung von 21,6 Gewichtsteilen Trichlormethyl-isocyaniddichlorid hinzu. Unter äußerer Kühlung werden dann bei 0 bis 10°C 16 Gewichtsteile Natriumhydroxyd in 40 Gewichtsteile Wasser zugetropft. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Es werden 17 Gewichtsteile (= 63% der Theorie) 2,4-Dichlor-6-(3'-nitrophenyl)-s-triazin in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 149 bis 150°C erhalten.

$C_9H_4Cl_2N_4O_2$ (271)

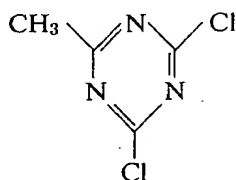
Berechnet:

C 39,85, H 1,48, Cl 26,20, N 20,66, O 11,81;

gefunden:

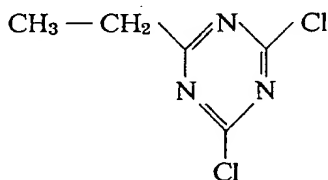
C 40,29, H 1,62, Cl 26,10, N 20,75, O 11,91.

Beispiel 24



Zur Lösung von 48 Gewichtsteilen Acetamidin-hydrochlorid in 150 Gewichtsteilen Wasser gibt man die Lösung von 108 Gewichtsteilen Trichlormethyl-isocyaniddichlorid in 600 Gewichtsteile Methylenchlorid. Man kühlt auf -8 bis -6°C und tropft bei dieser Temperatur unter heftigem Rühren 80 Gewichtsteile Natriumhydroxyd in 200 Gewichtsteile Wasser zu. Nach beendeter Zugabe der Natronlauge rührt man noch 15 Minuten nach, saugt dann ab und trennt vom Filtrat die Methylenchloridschicht, welche man über Natriumsulfat trocknet und eindampft. Es bleiben 68 Gewichtsteile (= 83% der Theorie) 2,4-Dichlor-6-methyl-s-triazin zurück. Nach Umkristallisation aus Petroläther steigt der Schmp. von 96 bis 98°C auf 98 bis 99°C (Literatur: 98°C) an. Die Verbindung ist identisch mit 2,4-Dichlor-6-methyl-s-triazin, das nach der bisher besten Methode durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Methylmagnesiumbromid bzw. -jodid in schlechterer Ausbeute erhalten wurde.

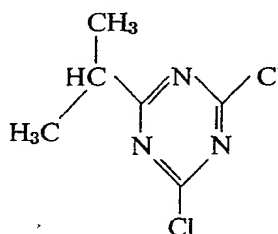
Beispiel 25



Man suspendiert 30,6 Gewichtsteile Propionamidin-hydrobromid in der Lösung von 43,1 Gewichtsteilen Trichlormethyl-isocyaniddichlorid in 250 Gewichtsteilen Methylenchlorid und tropft bei

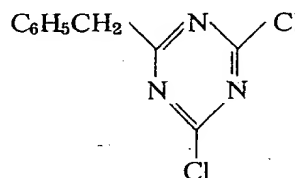
-8 bis -6°C unter heftigem Rühren 32 Gewichtsteile Natriumhydroxyd in 60 Gewichtsteile Wasser zu. Es wird nach dem im Beispiel 24 beschriebenen Verfahren aufgearbeitet. Nach Entfernen des Methylenchlorids bleibt ein gelbes Öl zurück, das destilliert wird. Bei 89 bis 91°C/14 mm (Literatur: 92°C/13 mm) gehen 21,5 g (= 60% der Theorie) 2,4-Dichlor-6-äthyl-s-triazin als farbloses Öl über, das zu Kristallen vom Schmp. 34 bis 35°C (Literatur: 35°C) erstarrt.

Beispiel 26



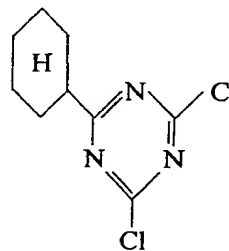
Nach dem in den Beispielen 24 und 25 beschriebenen Verfahren erhält man aus Isobuttersäureamidin-hydrochlorid und Trichlormethyl-isocyaniddichlorid in guter Ausbeute 2,4-Dichlor-6-isopropyl-s-triazin als farbloses Öl vom Sdp. 85 bis 87°C/12 mm (Literatur: 101 bis 104°C/12 mm).

Beispiel 27



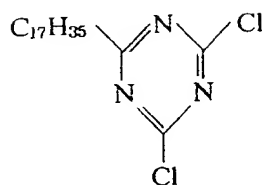
Aus Phenylacetamidin-hydrochlorid und Trichlormethyl-isocyaniddichlorid erhält man in guter Ausbeute 2,4-Dichlor-6-benzyl-s-triazin in farblosen Kristallen vom Schmp. 86,5 bis 87,5°C (Literatur: 86 bis 87°C).

Beispiel 28



Aus Cyclohexancarbamidin-hydrochlorid und Trichlormethyl-isocyaniddichlorid erhält man nach dem in den Beispielen 24 bis 27 beschriebenen Verfahren 2,4-Dichlor-6-cyclohexyl-s-triazin vom Schmp. 50 bis 51°C (Literatur: 49 bis 50°C).

15
Beispiel 29

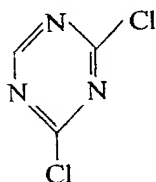


Man mischt die Lösungen von 14 Gewichtsteilen Stearamidin in 100 Gewichtsteilen Methylenchlorid und von 10,8 Gewichtsteilen Trichlormethyl-isocyaniddichlorid in 150 Gewichtsteilen Methylenchlorid bei -10 bis -5°C und tropft zu der sich bildenden Suspension unter heftigem Rühren bei 0 bis 10°C die Lösung von 6 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 50 Gewichtsteile Wasser. Die Methylenchloridschicht wird abgetrennt und eingengt. Es bleibt ein gelbbraunes Öl zurück. Durch Destillation im Hochvakuum werden bei etwa 240 bis $250^{\circ}\text{C}/1\text{ mm}$ 12 Gewichtsteile ($\approx 62\%$ der Theorie) 2,4-Dichlor-6-heptadecyl-s-triazin als farbloses Öl erhalten, das zu Kristallen vom Schmp. 32 bis $33,5^{\circ}\text{C}$ erstarrt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_3$ (388)

Berechnet ... C 61,86, H 9,02, Cl 18,30, N 10,82;
gefunden ... C 61,08, H 8,89, Cl 18,65, N 11,10.

Beispiel 30



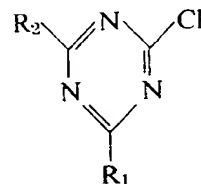
Zur Suspension von 10 Gewichtsteilen Formamidin-hydrochlorid in der Lösung von 21,6 Gewichtsteilen Trichlormethyl-isocyaniddichlorid in 150 Gewichtsteilen Methylenchlorid tropft man unter heftigem Rühren bei -10 bis -5°C die Lösung von 16 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 30 Gewichtsteile Wasser. Beim Eindampfen der Methylenchloridschicht bleibt ein orangefarbenes Öl zurück, das bei $70^{\circ}\text{C}/20\text{ mm}$ überdestilliert und in der Vorlage zu farblosen Kristallen vom Schmp. 49 bis 50°C (Literatur: 50 bis 52°C) erstarrt. Das 2,4-Dichlor-s-triazin gibt bei der Umsetzung mit Anilin 2,4-Dianilino-s-triazin vom Schmp. 315°C (Literatur: 316°C).

Beispiel 31

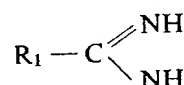
Zu der Lösung von 10,8 Gewichtsteilen Trichlormethyl-isocyaniddichlorid in 50 Gewichtsteilen Tetramethylensulfon gibt man 8 Gewichtsteile Benzamidinhydrochlorid und erhitzt das Gemisch 2 Stunden auf 160 bis 180°C . Die sofort einsetzende Chlorwasserstoffentwicklung ist nach dieser Zeit beendet. Man verdünnt das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 200 Gewichtsteilen Wasser und saugt das ausgefallene 2,4-Dichlor-6-phenyl-s-triazin ab; Ausbeute 9 Gewichtsteile ($\approx 80\%$ der Theorie). Nach Umkristallisation aus Äthanol oder Waschbenzin schmelzen die farblosen Kristalle bei 118 bis 119°C . Das Produkt ist mit dem nach Beispiel 2 erhaltenen identisch.

16
Patentansprüche:

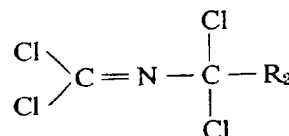
1. Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Chlor-s-triazinen der allgemeinen Formel I



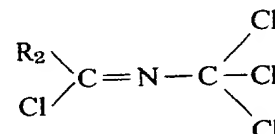
worin R_1 ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls durch Halogene, Aryl-, Alkoxy-, Hydroxyl- oder Nitrogruppen substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylrest, einen Alkylmercaptorest, einen gegebenenfalls durch Halogene, Alkyl-, Alkoxy-, Nitro- oder Hydroxylgruppen substituierten Arylrest und R_2 ein Chloratom, einen Perchloralkylrest oder einen gegebenenfalls durch Chloratome oder Trifluormethylreste substituierten Arylrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amidin der allgemeinen Formel II



oder ein Salz davon in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base bei Temperaturen zwischen -20 und $+200^{\circ}\text{C}$ mit einem Tetrachlor-2-aza-propen der allgemeinen Formel III



oder mit einem Gemisch desselben mit dem entsprechenden Isomeren der Formel IV



worin R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung besitzen, umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Äther, Ketone, gegebenenfalls chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Wasser, Alkohole, Ester oder Gemische aus Aceton-Wasser, Methanol-Wasser, Äther-Wasser oder Benzol-Wasser verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart einer zur Neutralisation der frei werdenden Säure(n) mindestens ausreichenden Menge eines Alkalihydroxyds oder -carbonats durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines zur Neutralisation der frei werdenden Säure(n) ausreichenden Überschusses des Amidins durchgeführt wird.